

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑧ EP 0 442 681 B1

⑩ DE 691 27 109 T 2

⑤ Int. Cl.⁶:
H 01 M 4/04
H 01 M 10/40
H 01 M 6/18

⑲ Deutsches Aktenzeichen: 691 27 109.7
⑳ Europäisches Aktenzeichen: 91 301 073.2
㉑ Europäischer Anmeldetag: 11. 2. 91
㉒ Erstveröffentlichung durch das EPA: 21. 8. 91
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 6. 8. 97
㉔ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 22. 1. 98

⑳ Unionspriorität:

33104/90	13.02.90	JP
151191/90	08.06.90	JP
221686/90	22.08.90	JP

㉕ Patentinhaber:

Yuasa Corp., Takatsuki, Osaka, JP

㉖ Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

㉗ Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

㉘ Erfinder:

Izuchi, Syuichi, Takatsuki-shi, Osaka-fu, JP; Noda,
Tomohiko, Takatsuki-shi, Osaka-fu, JP; Yoshihisa,
Youetsu, Takatsuki-shi, Osaka-fu, JP; Kato, Shiro,
Takatsuki-shi, Osaka-fu, JP; Takeuchi, Kenichi,
Takatsuki-shi, Osaka-fu, JP; Mishima, Hiromistu,
Takatsuki-shi, Osaka-fu, JP

㉙ Herstellungsverfahren für eine Elektrode und Herstellungsverfahren für eine Verbund-Elektrode-Elektrolyte

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 691 27 109 T 2

DE 691 27 109 T 2

Diese Erfindung bezieht sich auf ein Herstellungsverfahren für eine Elektrode in einer Filmbatterie.

Eine herkömmliche Kathode für eine Filmbatterie wird als schichtförmiger Dünnfilm hergestellt, indem man Leiter, Bindemittel und positives aktives Material miteinander mischt. Bei diesem Verfahren ist die Dicke des Dünnfilms jedoch von der Teilchengröße und der Beladungsrate des positiven aktiven Materials abhängig. Es ist schwierig, eine Teilchengröße im Submikronbereich ($< 1 \mu\text{m}$) zu erhalten und die Beladungsrate zu erhöhen, so daß es nicht leicht ist, einen Dünnfilm mit einer Dicke von $10 \mu\text{m}$ oder weniger zu erhalten.

Verschiedentlich wurden Verfahren vorgeschlagen, bei denen man Lithium oder Lithiumlegierung als Anode verwendet, es ist jedoch schwierig, einen aus Lithium bestehenden Dünnfilm mit gleichmäßiger Dicke zu erhalten. Bei einem Verfahren zur Herstellung eines Dünnfilms durch Extrudieren von Lithium aus einer Düse beträgt die Untergrenze der Dicke des Dünnfilms zum Beispiel $0,03 \text{ mm}$. Bei geringeren Dicken geht die Gleichmäßigkeit verloren. Bei Verfahren zum Erhalten von Dünnfilm durch Walzen beträgt die Untergrenze der Dicke des Dünnfilms $0,02$ bis $0,03 \text{ mm}$.

Kohleelektroden werden als schichtförmiger Dünnfilm hergestellt, indem man ein Kohlematerial und ein Bindemittel miteinander mischt. Die Dicke der Schicht hängt jedoch von der Beladungsrate des Kohlematerials ab, und es ist schwierig, eine Dünnfilmelektrode mit einer Dicke von $10 \mu\text{m}$ oder weniger zu erhalten.

Wie oben beschrieben, ist es bei dem herkömmlichen Verfahren schwierig, mit guter Produktivität eine Anode oder Kathode zu

erhalten, die aus einem ultradünnen Film mit einer gleichmäßigen Dicke von zum Beispiel 10 μm oder weniger besteht.

Verfahren zur Herstellung der Dünnschichtelektrode mit einem Vakuumbeschichtungsverfahren oder Aufstäubverfahren wurden zum Beispiel in WO-A-85/03460 vorgeschlagen. Bei diesen Verfahren ist die Filmbildungsrate jedoch gering, so daß sich das Verfahren zur Bildung eines Films mit einer Dicke von weniger als einigen zehn Nanometern, aber nicht für eine größere Dicke eignet. Andererseits wurde in JP-A-1/265450 zur Verbesserung der Filmbildungsrate ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ultrafeine Metallteilchen direkt in einem Gasstrom transportiert und mit hoher Geschwindigkeit auf einem Substrat abgeschieden werden. Dieses Verfahren ist jedoch ein diskontinuierliches und ineffizientes Filmbildungsverfahren. Man erhält aktive Materialien aus Mehrkomponentensystemen nach diesem Verfahren nur mit geringer Produktivität, da es aufwendig ist, feine Teilchen verschiedener Metalle zu erhalten, und schwierig ist, sie gleichmäßig miteinander zu mischen. Außerdem ist es unmöglich, nach diesem Verfahren aktive Materialien aus Mehrkomponentensystemen mit ausgezeichneten Eigenschaften zu erhalten.

In den letzten Jahren war man viel mit der Untersuchung und Entwicklung sekundärer Lithiumbatterien beschäftigt. Die Verwendung von metallischem Lithium für die Anode in einer sekundären Lithiumbatterie führt zu Schwierigkeiten unter dem Aspekt einer Verschlechterung der Eigenschaften und der Sicherheit in Verbindung mit Dendritbildung beim Aufladen. Um dieses Problem zu überwinden, wurde vorgeschlagen, als Anodenmaterial Kohle zu verwenden, die in der Lage ist, Lithium einzuschließen und wieder abzugeben. Bei einer Lithiumbatterie, in der ein normales aktives Material mit Lithiumintercalation als Kathode und eine Kohleelektrode als Anode verwendet wird, ist es notwendig, die Kohleelektrode zuvor mit dem Lithium zu dotieren. Aus diesem Grund erfordert die Kohleelektrode vor dem Zusammenbau ein aufwendiges "Dotierungsverfahren". Um das Verfahren des vorherigen Dotierens der Kohleelektroden zu umgehen, wird vorgeschlagen, ein aktives

Material mit einer durch Lithium reduzierten Struktur zu synthetisieren, das als aktives Kathodenmaterial verwendet werden soll. Das Herstellungsverfahren kann durch dieses Verfahren vereinfacht werden. Zum Beispiel kann LiMn_2O_4 , eine mit Spinell verwandte Lithiummanganoxidverbindung, als aktives Kathodenmaterial für eine sekundäre Lithiumbatterie verwendet werden und läßt sich leicht synthetisieren. Es ist wohlbekannt, daß sich der Zustand des aktiven Kathodenmaterials am Ende des Aufladens zu $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ändert, wenn eine Batterie unter Verwendung des obigen Materials mit einem mit Lithium verwandten Anodenmaterial zusammengebaut und entladen wird. Wenn die mit Spinell verwandte Manganverbindung, die mit der chemischen Formel $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ bezeichnet wird, synthetisiert werden kann, kann dementsprechend eine sekundäre Lithiumbatterie zusammengesetzt werden, indem man diese Verbindung mit einer undotierten Kohlelektrode kombiniert. Es sind jedoch verschiedene weitere Untersuchungen erforderlich, um das lithiumhaltige Reduktionsmittel $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ chemisch zu synthetisieren, und ein Verfahren des "vorherigen Entladens" wird notwendig, um das Reduktionsmittel elektrochemisch zu synthetisieren. Um das Verfahren des vorherigen Dotierens von Kohleelektroden zu umgehen, kann auch vorgeschlagen werden, eine Kohlelektrode zu bilden, die zuvor mit Lithium dotiert wurde.

Andererseits ist es wünschenswert, einen festen Elektrolyten, insbesondere einen festen Polymerelektrolyten, als ionenleitendes Material in einer Filmbatterie zu verwenden, und zwar, weil der feste Elektrolyt die Vorteile hat, daß er leicht herstellbar ist, daß keine Flüssigkeit auslaufen kann und daß sich damit Zellen in gewünschten Formen herstellen lassen. Bei Verwendung eines festen Elektrolyten ist jedoch ein Mittel erforderlich, um eine gute Haftung zwischen Elektrode und Elektrolyt aufrechtzuerhalten, z.B. Verschweißen der beiden unter Druck. Im Falle einer Filmbatterie, insbesondere einer flexiblen Batterie, ist es schwierig, Druck von außen oder innen auszuüben wie bei einer prismatischen Batterie oder einer spiraligen zylindrischen Batterie, so daß es zu ernststen Problemen kam, wie Haftungsverlust zwischen Elektrode und Elektrolyt.

Außer einer guten Haftung zwischen Elektrode und Elektrolyt sind die folgenden Punkte erforderlich: [1] Eine effektive Kontaktfläche zwischen dem Elektrodenmaterial und dem Verpackungsmaterial, das den Stromabnehmer bildet, muß in gutem Zustand aufrechterhalten werden. [2] Eine Batterie mit einem organischen Elektrolyten, wie eine Lithiumbatterie, muß vor dem Einfluß von Wassergehalt geschützt werden, da der Verbund aus Elektrode und Elektrolyt mit Wasser unter Bildung eines für Batterien unerwünschten Materials reagiert.

Weiterhin bilden die folgenden Literaturstellen den Stand der Technik: [1] "Surface Technology" 8, 335, 1987, M. Oda, "Formation and Application of Ultra Fine Particles by In-Gas Evaporation Method", [2] "Applied Physics" 54, 687, 1985, C. Hayashi, "Gas Deposition of Ultra Fine Particles", [3] "Japanese Journal of Applied Physics" 23, L910, 1984, S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe, C. Hayashi, "Deposition of Ultra Fine Particles Using a Gas Jet".

Das allgemeine Ziel ist hier, ein neues und nützliches Verfahren zur Herstellung von Elektroden bereitzustellen, die sich insbesondere für Dünnschichtbatterien eignen.

Zu den bevorzugten Zielen gehören:

- eine gute Produktivität für einen ultradünnen Elektrodenfilm mit einer gleichmäßigen Dicke von z.B. 10 μm oder weniger;
- eine gute Produktivität für einen Elektrodenfilm aus einem aktiven Material eines mehrkomponentigen Systems, der eine gleichmäßige Zusammensetzung hoher Dichte aufweist, ultradünn ist und eine gleichmäßige Dicke besitzt;
- eine ultradünne Elektrode für eine Lithiumbatterie mit guter Produktivität, ausgezeichneter Volumeneffizienz und gleichmäßiger Dicke;
- ein ultradünner Elektroden-Elektrolyt-Verbund mit guter Produktivität, bei dem die Haftung zwischen der Elektrode

- und dem Elektrolyten ausgezeichnet ist und die Elektrode eine eines ultradünnen Typs mit gleichmäßiger Dicke ist;
- ein Elektroden-Elektrolyt-Verbund, wie er oben beschrieben ist, der eine ausreichende perforierte Kontaktfläche mit einem Verpackungsmaterial beinhaltet und frei vom schädlichen Einfluß von Wasser aus der Atmosphäre ist.

In einem Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Filmbatterie bereit, die eine Elektrode enthält, bei der es sich um einen dünnen Film aus aktivem Material handelt, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode durch ein Verfahren gebildet wird, das die Schritte des Bildens ultrafeiner Teilchen aus einem Material, bei dem es sich um das aktive Material handelt oder das anschließend in dieses umgewandelt wird, wobei die ultrafeinen Teilchen in der Gasphase nach einem Verfahren gebildet werden, das das Verdampfen des Materials und anschließende Kondensation unter Bildung der ultrafeinen Teilchen umfaßt, und des Transportierens der ultrafeinen Teilchen in einem Gasstrom und des Aufblasens derselben auf die Oberfläche eines Substrats unter Bildung des gewünschten dünnen Films auf demselben umfaßt.

In einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren bereit, bei dem eine Elektrode nach einem beschriebenen Verfahren hergestellt und als Elektrode verwendet wird.

Verschiedene Optionen und bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen dargelegt.

Die ultrafeinen Teilchen können aus mehreren Metallen bestehen; man kann einen daraus bestehenden Dünnsfilm mit Sauerstoff reagieren lassen, während er erhitzt wird, so daß das aktive Material als mehrkomponentiges System entsteht. Alternativ dazu kann man die ultrafeinen Teilchen mit Sauerstoff reagieren lassen, der in das Gas eingemischt ist, und dann auf die Oberfläche des Substrats aufblasen.

Die ultrafeinen Teilchen können aus einer Metallverbindung und aus Lithium bestehen, die gleichzeitig durch den Gasstrom transportiert und auf dieselbe Substratoberfläche aufgeblasen und darauf abgeschieden werden sollen, so daß sich auf der Oberfläche des Substrats eine Kathode für eine Lithiumbatterie bildet. Weiterhin kann eine solche Abscheidung in einen flüssigen Elektrolyten eingetaucht werden, um elektrochemisch zu reagieren, so daß sich auf der Oberfläche des Substrats eine Kathode für eine Lithiumbatterie bildet.

Die ultrafeinen Teilchen können aus Kohlematerial und aus Lithium bestehen, die gleichzeitig durch den Gasstrom transportiert und auf dieselbe Substratoberfläche aufgeblasen und darauf abgeschieden werden sollen, so daß sich eine Kathode für eine Lithiumbatterie bildet, die aus einer Kohle-Lithium-Verbindung besteht.

Bei dem Substrat kann es sich um einen Film aus einem festen, z.B. polymeren, Elektrolyten handeln, so daß sich auf der Filmoberfläche eine Elektrode bildet, die aus einem dünnen Film aus aktivem Material besteht, was einen Elektroden-Elektrolyt-Verbund ergibt. Ein positives aktives Material kann auf eine Oberfläche des Films, und ein negatives aktives Material kann auf die andere Oberfläche aufgeblasen werden.

Weiterhin können ultrafeine Teilchen aus einem Metall eines Typs, der sich von dem aktiven Material unterscheidet und durch das Verdampfungs-Kondensations-Verfahren gebildet wurde, durch Gas transportiert werden, um sie auf eine Oberfläche des Films aus aktivem Material aufzublasen, so daß sich auf der Oberfläche der Elektrode ein Metallfilm bildet.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Figur 1 ist eine schematische Ansicht, die die allgemeine Anordnung einer Herstellungsvorrichtung zur Verwendung in Ausführungsform 1, 2, 3 und 8 zeigt. Figur 2 ist eine schematische Ansicht, die die allgemeine Anordnung einer Herstellungsvorrichtung zur

Verwendung in Ausführungsform 4 und 5 zeigt. Figur 3 ist eine schematische Ansicht, die die allgemeine Anordnung einer Herstellungsvorrichtung zur Verwendung in Ausführungsform 6 und 7 zeigt. Figur 4 ist eine Ansicht, die die Ergebnisse eines Lade-Entlade-Cyclus-Tests für Elektroden dieser Erfindung und des Standes der Technik in Ausführungsform 6 zeigt. Figur 5 ist eine Ansicht, die ein Ergebnis eines Lade-Entlade-Cyclus-Tests für eine aus Ausführungsform 7 erhaltene Elektrode zeigt.

Ausführungsform 1

Diese Ausführungsform bezieht sich auf ein Herstellungsverfahren für eine Kathode aus Mangandioxid.

Figur 1 ist eine schematische Ansicht einer Herstellungsvorrichtung. In dieser Figur ist 1 eine Verdampfungskammer, 2 ist ein Tiegel, 3 ist ein Heizgerät, 4 ist eine Differentialpumpkammer, 5 ist eine Düse an der Spitze eines Abgaberohrs 5a, 6 ist eine Sprühkammer, 7 ist eine Vakuumpumpe, 8 ist ein Substrat aus einer Edelstahlfolie, und 9 ist ein Einleitungsrohr für das Zuführungsgas. Ein Inertgas (Helium in dieser Ausführungsform) wird für das Zuführungsgas verwendet. Die Öffnung der Düse 5 beträgt 0,8 mm x 10 mm. Ein Hochfrequenzinduktionsheizgerät wird als Heizgerät 3 verwendet.

Zuerst wurde in der Verdampfungskammer 1 in den Tiegel 2 eingebrachtes Mangandioxid in Dampf umgewandelt, indem es erhitzt, geschmolzen und im Heizgerät 3 in einer Atmosphäre aus Heliumgas verdampft wurde, so daß ultrafeine Teilchen aus dem Mangandioxid entstanden, indem der Dampf zu Größen von $0,1 \times 10^{-6}$ m bis $0,3 \times 10^{-6}$ m (0,1 bis 0,3 μ m) kondensierte. Nach dem Einstellen des Drucks des Heliumgases in der Verdampfungskammer auf 133,32 Pa bis 13332 Pa (1 bis 100 Torr) und des Drucks in der Sprühkammer auf 799,9 Pa bis 15,98 Pa (6 bis 0,12 Torr) wurden die ultrafeinen Teilchen aus dem Mangandioxid durch den Heliumgasstrom durch das Abgaberohr 5a zur Düse 5 transportiert und dann aus der Düse 5 auf eine Oberfläche des Substrats 8 aufgeblasen, das in der

Sprühkammer 6 installiert war. Dadurch bildete sich auf der Oberfläche des Substrats 8 aus dem Mangandioxid ein Film mit einer Breite von 10 mm, einer Länge von 10 mm und einer Dicke von 10 μm , d.h. eine Kathode aus Teilchen, die aus Mangandioxid gebildet wurden. Dieser Film ist einer, der durch Einspritzen und Abscheiden der aus Mangandioxid gebildeten ultrafeinen Teilchen, d.h. nach dem Gasabscheidungsverfahren, erhalten wurde, und zwar so, daß dieser Film starr ist und nach einem gewöhnlichen Folienwalzverfahren nicht erhalten werden kann. Weiterhin ist das oben genannte Verfahren vom trockenen Typ und rein, so daß es kein Bindemittel erfordert.

Gemäß dem oben genannten Verfahren, wie es oben beschrieben ist, kann eine Kathode aus einem ultradünnen Film mit einer gleichmäßigen Dicke mit guter Produktivität hergestellt werden.

Übrigens scheint es, daß die Elektrode im allgemeinen eine bessere Volumenenergieeffizienz mit einer Abnahme der Porosität (einer Erhöhung der Ladungseffizienz) hat. Damit es als Elektrode fungieren kann, sollte das Elektrodenmaterial jedoch in richtigem Kontakt mit dem Elektrolyten sein, so daß man einen effizienten Einschluß und Abgabe von Ionen in den Elektrolyten erhält. Daher sollte die Elektrode so gebildet sein, daß sie eine richtige Porosität beinhaltet. Gemäß dem oben beschriebenen Verfahren kann eine Elektrode mit einer gewünschten Porosität hergestellt werden, indem man die Aufblasgeschwindigkeit des aktiven Materials auf das Substrat 8 kontinuierlich einstellt.

Es kann auch der Fall sein, daß die Differentialpumpkammer 4 nicht verwendet wird.

Ausführungsform 2

Diese Ausführungsform bezieht sich auf ein Herstellungsverfahren für eine Anode, die Lithium umfaßt.

In der in Figur 1 gezeigten Vorrichtung wurde Lithium anstelle von Mangandioxid in den Tiegel 2 gegeben, und ein Widerstandsheizgerät wurde anstelle des Heizgeräts 3 verwendet, und dieselbe Operation wie in Ausführungsform 1 wurde unter denselben Bedingungen durchgeführt. Dadurch bildete sich auf der Oberfläche des Substrats 8 ein Lithiumfilm mit einer Breite von 10 mm, einer Länge von 10 mm und einer Dicke von 10 μm , d.h. eine Anode aus Lithium. Dieser Film ist einer, der durch Einspritzen und Abscheiden der ultrafeinen Lithiumteilchen, d.h. nach dem Gasabscheidungsverfahren, erhalten wurde und konnte nach einem gewöhnlichen Verfahren des Schmelzens, Verfestigens oder Walzens nicht erhalten werden.

Gemäß dem oben genannten Verfahren, wie es oben beschrieben ist, kann eine Lithiumanode aus einem ultradünnen Film mit einer gleichmäßigen Dicke mit guter Produktivität hergestellt werden. Weiterhin kann eine Elektrode mit einer gewünschten Porosität hergestellt werden, indem man die Aufblasgeschwindigkeit des aktiven Materials kontinuierlich einstellt.

Es kann auch der Fall sein, daß die Differentialpumpkammer 4 nicht verwendet wird. Außerdem kann eine Anode, die Lithiumlegierung umfaßt, gebildet werden, wenn eine Lithiumlegierung anstelle von Lithium verwendet wird.

Ausführungsform 3

Diese Ausführungsform bezieht sich auf ein Herstellungsverfahren für eine Kathode, die Mangandioxid umfaßt, aber von dem in Ausführungsform 1 beschriebenen verschieden ist.

Wir beziehen uns auf die in Figur 1 gezeigte Vorrichtung; in der Verdampfungskammer 1 wurde in den Tiegel 2 eingebrachtes Mangan in Dampf umgewandelt, indem es erhitzt, geschmolzen und im Hochfrequenzinduktionsheizgerät 3 in einer Atmosphäre aus einem Gasgemisch von Helium und Sauerstoff verdampft wurde, so daß ultrafeine Manganteilchen entstanden, indem der Dampf zu Größen von 0,1 bis 0,3 μm kondensierte. Die wie oben gebildeten ultrafeinen Teilchen aus Mangan reagieren mit Sauerstoff zu ultrafeinen Teilchen aus Mangandioxid. Nach dem Einstellen des Drucks des Gasgemischs in der Verdampfungskammer auf 133,32 Pa bis 13332 Pa (1 bis 100 Torr) und des Drucks in der Sprühkammer auf 799,9 Pa bis 15,98 Pa (6 bis 0,12 Torr) wurden die ultrafeinen Teilchen aus Mangandioxid durch den Strom des Gasgemischs durch das Abgaberohr 5a zur Düse 5 transportiert und dann aus der Düse 5 auf eine Oberfläche des Substrats 8 aufgeblasen, das in der Sprühkammer 6 installiert war. Dadurch bildete sich auf der Oberfläche des Substrats 8 ein Beschichtungsfilm mit einer Breite von 10 mm, einer Länge von 10 mm und einer Dicke von 0,01 mm (10 μm). Dieser Beschichtungsfilm wurde durch Röntgenbeugung als MnO_2 identifiziert. Auf der Oberfläche des Substrats 8 bildete sich nämlich ein Film aus Mangandioxid, d.h. eine Anode aus Mangandioxid. Dieser Film ist einer, der durch Einspritzen und Abscheiden der ultrafeinen Mangandioxidteilchen, d.h. nach dem Gasabscheidungsverfahren, erhalten wurde. Er ist starr und kann nach einem gewöhnlichen chemischen Syntheseverfahren oder Folienwalzverfahren nicht erhalten werden. Weiterhin ist das oben genannte Verfahren vom trockenen Typ und rein, so daß es kein Bindemittel erfordert.

Gemäß dem oben genannten Verfahren kann eine Kathode aus Mangandioxid aus einem ultradünnen Film mit einer gleichmäßigen Dicke mit guter Produktivität hergestellt werden. Weiterhin kann eine Elektrode mit einer gewünschten Porosität hergestellt werden, indem man die Aufblasgeschwindigkeit des aktiven Materials kontinuierlich einstellt.

Wenn Vanadium, Molybdän, Titan, Cobalt oder Chrom anstelle von Mangan verwendet werden, kann eine Kathode gebildet werden, die ein aktives Material umfaßt, bei dem es sich um ein Oxid der obigen Stoffe handelt.

Ausführungsform 4

Diese Ausführungsform bezieht sich auf ein Herstellungsverfahren für eine Elektrode, die aktives Material eines mehrkomponentigen Systems umfaßt.

Figur 2 ist eine schematische Ansicht einer Herstellungsvorrichtung. In dieser Figur ist 11 eine Sprühkammer, 12, 13, 14 und 15 sind Verdampfungskammern, 16, 17, 18 und 19 sind Tiegel, 20, 21, 22 und 23 sind Flaschen zum Einleiten von Inertgas in die Verdampfungskammern 12, 13, 14 und 15; 24 ist eine Flasche zum Einleiten von Sauerstoffgas in die Sprühkammer 11; 25 ist ein Substrat aus einer Edelstahlfolie; 26 ist ein Heizgerät; 27 ist eine Vakuumpumpe; 28 ist eine Düse mit einer Größe der Öffnung am spitzen Ende von 0,8 mm x 10 mm; 29 ist ein Einleitungsrohr, und 30 ist ein Hochfrequenzinduktionsheizgerät. In diesem Fall wird Argongas als Inertgas verwendet.

In den Verdampfungskammern 12, 13, 14 und 15 wurde in den jeweiligen Tiegel 16, 17, 18 bzw. 19 eingebrachtes Lithium, Vanadium, Cobalt und Vanadium verdampft, indem es erhitzt und im Hochfrequenzinduktionsheizgerät 30 geschmolzen und dann in einer Atmosphäre aus Argongas abgekühlt wurde, so daß ultrafeine Teilchen aus den jeweiligen Metallen entstanden. Nach dem Einstellen des Drucks des Argongases in den Verdampfungskammern 12, 13, 14 und 15 auf 13332 Pa (100 Torr) und des Drucks in der Sprühkammer 11 auf 15,98 Pa (0,12 Torr) wurden die in den jeweiligen Verdampfungskammern 12, 13, 14 und 15 gebildeten ultrafeinen Metallteilchen durch den Argongasstrom transportiert, so daß sie gemischt wurden, während sie durch das Einleitungsrohr 29 geleitet wurden, und dann aus der Düse 28 auf eine Oberfläche des Substrats 25 aufgeblasen, das in der Sprühkammer 11 installiert

war. Dadurch bildete sich auf der Oberfläche des Substrats 25 ein Film mit einer Breite von 10 mm, einer Länge von 10 mm und einer Dicke von 10 μm . Dieser Film auf der Oberfläche des Substrats 25 wurde durch das Heizgerät 26 erhitzt, während Sauerstoffgas aus der Flasche 24 in die Sprühkammer 11 geleitet wurde, so daß der Sauerstoff bei 700°C mit dem Film reagierte. Dieser Film wurde nach der Reaktion durch Röntgenbeugung und Elementaranalyse als LiV_2CoO_8 identifiziert. Auf der Oberfläche des Substrats 25 bildete sich nämlich eine Elektrode, die aktive Materialien eines mehrkomponentigen Systems umfaßte. Das oben genannte Verfahren ist vom trockenen Typ und rein, so daß es kein Bindemittel erfordert.

Gemäß dem oben genannten Verfahren, wie es oben beschrieben ist, kann eine Elektrode aus einem aktiven Material eines mehrkomponentigen Systems mit ausgezeichneten Eigenschaften, die aus einem ultradünnen Film mit einer hohen Dichte, einer gleichmäßigen Zusammensetzung und einer gleichmäßigen Dicke besteht, mit guter Produktivität hergestellt werden. Weiterhin kann eine Elektrode mit einer gewünschten Porosität hergestellt werden, indem man die Aufblasgeschwindigkeit des aktiven Materials kontinuierlich einstellt.

Übrigens ist das verdampfte Metall nicht auf die obigen Metalle Lithium, Vanadium und Cobalt beschränkt, sondern kann in geeigneter Weise aus Mangan, Cobalt, Nickel, Zink, Zinn, Blei, Lithium, Molybdän, Vanadium, Chrom, Eisen, Ruthenium, Osmium, Wolfram, Kupfer und Silber ausgewählt sein. Dadurch kann eine Elektrode gebildet werden, die verschiedene mehratomige aktive Materialien umfaßt.

Ausführungsform 5

Ähnliche Operationen wie bei Ausführungsform 4 wurden durchgeführt, außer daß Sauerstoffgas in die Sprühkammer 11 eingemischt wurde, bevor die ultrafeinen Metallteilchen auf die Oberfläche des Substrats 25 aufgeblasen wurden. Bei diesem Verfahren werden

ultrafeine Metallteilchen bestimmter Art zu Oxiden, bevor sie auf die Oberfläche des Substrats aufgeblasen werden. Das oben genannte Verfahren ist ebenfalls vom trockenen Typ und rein, so daß es kein Bindemittel erfordert. Die Elektrode kann ebenfalls mit guter Produktivität hergestellt werden und besteht aus einem aktiven Material eines mehrkomponentigen Systems mit ausgezeichneten Eigenschaften, das aus einem ultradünnen Film mit einer hohen Dichte, einer gleichmäßigen Zusammensetzung und einer gleichmäßigen Dicke besteht. Weiterhin kann eine Elektrode mit einer gewünschten Porosität hergestellt werden, indem man die Aufblasgeschwindigkeit des aktiven Materials kontinuierlich einstellt.

Ausführungsform 6

Diese Ausführungsform bezieht sich auf ein Herstellungsverfahren für eine Kathode einer Lithiumbatterie.

Figur 3 ist eine schematische Ansicht einer Herstellungsvorrichtung. In dieser Figur ist 50 eine Sprühkammer, 60 ist ein Aerosolbehälter, 70 ist eine Verdampfungskammer, 71 ist ein Einleitungsrohr zum Einleiten von Trägergas, 72 ist ein Abgaberohr, 73 ist eine Pumpe, 74 ist ein Tiegel, 75 ist ein Heizgerät, 76 ist eine Stromquelle für das Heizgerät, 61 ist ein Einleitungsrohr zum Einleiten von Trägergas, 62 ist ein Abgaberohr, 51 ist eine erste Düse an der Spitze des Abgaberohrs 62, 52 ist eine zweite Düse an der Spitze des Abgaberohrs 72, 53 ist ein Gaseinleitungsrohr, und 54 ist ein Substrat. Die Größen der spitzen Enden der beiden Düsen 51 und 52 betragen 0,8 mm x 10 mm. Die beiden Düsen 51 und 52 sind so installiert, daß sie Gas auf dieselbe Stelle auf dem Substrat aufblasen.

Zuerst wurden 10 Gewichtsteile einer mit Spinell verwandten Lithiummangandioxidverbindung mit ultrafeinen Teilchen mit einer Größe von 0,1 bis 0,3 μm gleichmäßig mit 1 Gewichtsteil Acetylenruß gemischt und dann in den Aerosolbehälter 60 geworfen. Andererseits wurde kommerzielles metallisches Lithium in den in der

Verdampfungskammer 70 installierten Tiegel 74 gegeben. Zweitens wurde Heliumgas aus dem Einleitungsrohr 61 in den Aerosolbehälter 60 eingeleitet, ultrafeine Teilchen 63 wurden durch das Heliumgas transportiert, so daß sie durch das Abgaberohr 62 zur ersten Düse 51 geleitet und dann auf die Oberfläche des Substrats 54 aufgeblasen wurden. Gleichzeitig wurde Lithium 77 im Tiegel 74 erhitzt, geschmolzen und durch das Heizgerät 75 verdampft. Ultrafeine Lithiumteilchen, die aus dem Dampf bestanden, der zu Größen von 0,1 bis 0,3 μm kondensierte, wurden durch das Heliumgas transportiert, vom Einleitungsrohr 71 durch das Abgaberohr 72 zur zweiten Düse 52 geleitet und auf die Oberfläche des Substrats 54 aufgeblasen. Die Menge der in diesem Fall aus den beiden Düsen 51 und 52 ausgeblasenen ultrafeinen Teilchen wurde durch Einstellen des Druckes im Aerosolbehälter 60 und in der Verdampfungskammer 70 reguliert. Dadurch wurde auf der Oberfläche des Substrats 54 eine starre Abscheidung 55 mit einer Breite von 10 mm, einer Länge von 10 mm und einer Dicke von 100 μm gebildet. Diese Abscheidung 55 wurde in eine Inertgasatmosphäre herausgenommen, und ihre Elektroden Eigenschaften wurden untersucht. Eine Beobachtung mit einem Rasterelektronenmikroskop wurde ebenfalls vorgenommen.

Die erhaltene Abscheidung 55 wurde außerdem in eine Lösung (flüssigen Elektrolyten) eingetaucht, in der Lithiumperchlorat in einem Lösungsmittel gelöst war, das durch einstündiges Mischen von Propylencarbonat mit Dimethoxyethan in gleichen Volumina hergestellt worden war. Dann wurde sie herausgenommen und mit reinem Dimethoxyethan gespült, und eine Analyse ihrer chemischen Zusammensetzung wurde durchgeführt. Die Analyse bewies, daß ihre Zusammensetzung durch die chemische Formel $\text{Li}_{1,9}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ausgedrückt werden konnte.

Unter Verwendung der so erhaltenen Abscheidung 55 als Kathode und von metallischem Lithium als Anode wurde eine einfache elektrochemische Zelle (im folgenden als "Erfindung" abgekürzt) zusammengesetzt, wobei man einen flüssigen Elektrolyten verwendete, bei dem Lithiumperchlorat in einem Lösungsmittel aus mit dem

gleichen Volumen Dimethoxyethan gemischtem Propylencarbonat gelöst war. Die Erfindung entwickelte eine Spannung von 1,92 V. Andererseits wurde zum Vergleich eine einfache elektrochemische Zelle (im folgenden als "Stand der Technik" abgekürzt) zusammengesetzt, wobei man eine Elektrode, die dadurch erhalten worden war, daß man ein zu Folien gewalztes Material, bei dem Polytetrafluorethylen als Bindemittel verwendet wurde, zuvor mit Lithium elektrochemisch bis zu $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ deoxidierte, als Kathode verwendete und dieselbe Anode und denselben Elektrolyten wie bei der Erfindung verwendete. Ein Lade-Entlade-Cyclus-Test wurde mit der Erfindung und dem Stand der Technik mit einer Stromdichte von $0,1 \text{ mA/cm}^2$ pro Fläche der Kathode durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Figur 4 gezeigt. Die Lade-Entlade-Endspannung wurde auf 3,5 V Maximum und 2,0 V Minimum eingestellt. Eine anhand der Entladekapazität des ersten Cyclus gemessene Entladekapazität pro Volumen betrug für diese Erfindung 230 mAh/cm^3 und für den Stand der Technik 150 mAh/cm^3 . Wie man aus diesem Wert ersieht, besitzt die Elektrode dieser Erfindung eine sehr hohe Volumenenergiedichte.

Die Anode dieser Ausführungsform hat eine Zusammensetzung und eine Struktur, die dem Zustand am Ende der Entladung entsprechen, was mit einem gewöhnlichen Folienwalzverfahren nicht erhalten werden kann, und erfordert kein Bindemittel. Das Verfahren ist vom trockenen Typ und rein. Wenn ein Kohlematerial als Anode verwendet wird, das mit Lithium dotiert werden kann, kann der Vorgang des Zusammensetzens der Batterie vereinfacht werden, da es nicht notwendig ist, die Anode vorher mit dem Lithium zu dotieren.

Gemäß dem obigen Herstellungsverfahren, wie es oben beschrieben ist, kann eine ultradünne Platte für eine Lithiumbatterie mit einer ausgezeichneten Volumeneffizienz und gleichmäßiger Dicke mit guter Produktivität hergestellt werden, und der Vorgang des Zusammensetzens der Batterie kann vereinfacht werden. Weiterhin kann eine Elektrode mit einer gewünschten Porosität hergestellt

werden, indem man die Aufblasgeschwindigkeit des aktiven Materials kontinuierlich einstellt.

Derselbe Effekt wie in der obigen Ausführungsform wird auch dann erreicht, wenn eine Vanadiumverbindung oder eine Manganverbindung anstelle der mit Spinell verwandten Lithiummangandioxidverbindung verwendet wird.

Ausführungsform 7

Diese Ausführungsform bezieht sich auf ein Herstellungsverfahren für eine Anode für eine Lithiumbatterie.

In Figur 3 wurde pechartiges Kohlematerial in Form ultrafeiner Teilchen mit Größen von 0,1 bis 0,3 μm in den Aerosolbehälter 60 gegeben, kommerzielles Lithiummetall wurde in den Tiegel 74 gegeben, und dieselben Operationen wie in Ausführungsform 6 wurden durchgeführt. Dadurch bildete sich auf der Oberfläche des Substrats 54 eine schwarze oder graue Abscheidung, d.h. eine Elektrode, die Kohle-Lithium umfaßte, mit einer Breite von 10 mm, einer Länge von 10 mm und einer Dicke von 100 μm . Diese Abscheidung ist starr, da sie nach dem Gasabscheidungsverfahren erhalten wurde.

Die so gebildete Elektrode wurde in eine Inertgasatmosphäre herausgenommen, und ihr Gewicht wurde gemessen. Ein Teil davon wurde einer chemischen Analyse unterzogen, und der Rest wurde zur Untersuchung der Elektrodeneigenschaften verwendet. Ob eine Elektrode aus einer Kohle-Lithium-Verbindung erhalten wurde, die für die Batterielektrode wünschenswert ist, kann erstens anhand der Spannung, die die Elektrode in einem organischen Elektrolyten entwickelt, und zweitens anhand der Elektrizitätsmenge, die Lithium in dem organischen Elektrolyten elektrochemisch aus dieser Elektrode entnehmen oder hinzufügen (Entdotieren und Dotieren) kann, beurteilt werden. Eine gebildete Elektrode, die auf eine Größe von 1 cm^2 ausgeschnitten wurde, wurde als Arbeitselektrode verwendet, Lithiummetall wurde als Gegenelektrode

verwendet, Lithiummetall wurde auch als Bezugselektrode verwendet, und eine Lösung, in der Lithiumarsenathexafluorid in einem Gemisch von Propylencarbonat und Ethylencarbonat gelöst war, wurde als Elektrolyt verwendet, und so wurde eine elektrochemische Zelle zusammengesetzt. Das Verhalten der einzelnen Batterie wurde anhand dieser Zelle bewertet. Die Potentialdifferenz zwischen der Bezugselektrode und der aktiven Elektrode betrug 0,003 V. Zuerst ließ man einen Strom zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode fließen (d.h. es wurde entdotiert), während das elektrische Potential der Arbeitselektrode gegenüber der Bezugselektrode überwacht wurde. Die Elektrizitätsmenge wurde gemessen, die floß, bevor das elektrische Potential der Bezugselektrode 1,000 V betrug, d.h. die Kapazität der Elektrode wurde gemessen. Das Ergebnis war 244 mAh/g. Dann wurde ein Cyclustest durchgeführt, bei dem das Dotieren/Entdotieren wiederholt wurde. Das Dotieren erfolgte durch Verbinden der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode mit einem Anschlußdraht und Stehenlassen der Arbeitselektrode, bis ihr elektrisches Potential 0 V betrug. Die Entdotierungskapazität wurde in derselben Weise wie oben gemessen, und ihre Änderung mit der Zahl der Cyclen wurde gemessen. Das in Figur 4 gezeigte Ergebnis wurde erhalten. Nach 80 Cyclen wird eine Kapazität von 226 mAh/g aufrechterhalten. Für eine Elektrode für eine Lithiumbatterie ist dieses Ergebnis nicht schlechter als bei einer Elektrode, die nach dem Folienwalzverfahren des Standes der Technik hergestellt wurde. Dann wurde die Elektrodenkapazität in einen volumenbezogenen Wert umgerechnet und bewertet. Eine Messung der Elektrodenstärke wurde durch Beobachten ihres Querschnitts mit Hilfe eines Elektronenmikroskops vorgenommen. Die Kapazität der ersten betrug 346 mAh/cm³. Da die Kapazität für das Folienwalzverfahren des Standes der Technik 270 bis 280 mAh/cm³ beträgt, ist davon auszugehen, daß die Kapazität pro Volumen der nach dem obigen Verfahren hergestellten Elektrode erheblich verbessert ist.

Die Elektrode aus der Kohle-Lithium-Verbindung hat im allgemeinen eine bessere Volumenenergieeffizienz mit einer Abnahme der Porosität (einer Zunahme der Ladungsdichte). Damit es als Elektrode

fungieren kann, ist jedoch erforderlich, daß das Elektrodenmaterial richtig mit dem Elektrolyten in Kontakt ist, so daß man einen effizienten Einschluß und Abgabe von Ionen in den Elektrolyten erhält. Wenn die Porosität zu gering ist, kann keine Elektrode mit einer guten elektrochemischen Effizienz erhalten werden, da die Kontaktfläche mit dem Elektrolyten begrenzt ist. Folglich gibt es einen optimalen Wert für die Porosität. Die Kohleelektrode des Standes der Technik wird im allgemeinen nach dem Verfahren hergestellt, bei dem die ultrafeinen Kohleteilchen unter Verwendung eines Bindemittels zu Folien gewalzt werden, und ihre Porosität betrug 40 bis 60%. Gemäß dem oben genannten Verfahren kann die Porosität jedoch beliebig gesteuert werden. Das heißt, die Geschwindigkeit, mit der die ultrafeinen Teilchen auf die Oberfläche des Substrats 54 aufgeblasen werden, kann kontinuierlich eingestellt werden, indem man die Druckdifferenz zwischen der Verdampfungskammer 70 und der Sprühkammer 50 reguliert, und die Porosität kann so auf ungefähr 0% reduziert werden.

Wie oben beschrieben, ist das obige Verfahren vom trockenen Typ und rein, da es nicht die Verwendung eines Bindemittels erfordert. Weiterhin kann die ultradünne Lithiumbatterie mit einer ausgezeichneten Volumeneffizienz und einer gleichmäßigen Dicke nach dem obigen Verfahren mit guter Produktivität hergestellt werden. Weiterhin kann außerdem das Verfahren ihres Zusammensetzens vereinfacht werden.

Ausführungsform 8

Diese Ausführungsform bezieht sich auf ein Herstellungsverfahren für einen Verbund aus Elektrode (Kathode) und Elektrolyt.

In der in Figur 1 gezeigten Vorrichtung wurde Mangan in den Tiegel 2 gegeben und erhitzt, geschmolzen und in der Verdampfungskammer 1 in einer Atmosphäre eines Gasgemischs von Helium und Sauerstoff durch das Heizgerät 3 verdampft. Ultrafeine Teilchen aus Mangan mit Größen von 0,1 bis 0,3 mm, die sich in der Verdampfungskammer 1 bildeten, reagierten mit Sauerstoffgas

zu ultrafeinen Teilchen aus Mangandioxid und wurden dann auf die Oberfläche des Substrats 8 aufgeblasen, eines Films aus einem festen Polymerelektrolyten mit einer Dicke von 50 μm , der durch Vernetzen eines trifunktionellen Polyether-Copolymers aus Ethylenoxid mit Propylenoxid (MW 3000) hergestellt wurde, in dem 10 Gew.-% Lithiumperchlorat gelöst waren, wobei Hexamethyldiisocyanat als Vernetzungsmittel verwendet wurde. Ein Film aus Mangandioxid, d.h. eine Kathode aus Mangandioxid, mit einer Breite von 10 mm, einer Länge von 10 mm und einer Dicke von 10 μm bildete sich auf der Oberfläche des Films 8. Der Film ist einer, der durch Abscheidung eingespritzter ultrafeiner Mangandioxidteilchen, d.h. nach dem Gasabscheidungsverfahren, erhalten wurde, so daß dieser Film starr ist und nach dem gewöhnlichen Folienwalzverfahren nicht erhalten werden kann. Weiterhin erfordert das oben genannte Verfahren kein Bindemittel, so daß es vom trockenen Typ und rein ist.

Gemäß dem oben genannten Verfahren, wie es oben beschrieben ist, kann ein Verbund aus Elektrode und Elektrolyt, der eine ausgezeichnete Haftung der Elektrode an dem festen Elektrolyten aufweist, ebenfalls mit guter Produktivität hergestellt werden. Weiterhin kann eine Elektrode des ultradünnen Typs mit einer gewünschten Dicke hergestellt werden. Außerdem kann eine Elektrode mit einer gewünschten Porosität hergestellt werden, indem man die Aufblasgeschwindigkeit des aktiven Materials kontinuierlich einstellt.

Man beachte, daß bei Verwendung von Vanadium, Molybdän, Titan, Cobalt oder Chrom anstelle von Mangan ein Verbund des Elektrolyten und einer Kathode erhalten werden kann, die aus einem aktiven Material besteht, bei dem es sich um ein Dioxid der obigen Stoffe handelt.

Anmeldungs-Nr. 91 301 073.2

SMB

Veröffentlichungs-Nr.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung einer Filmbatterie, die eine Elektrode enthält, bei der es sich um einen dünnen Film aus aktivem Material handelt, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode durch ein Verfahren gebildet wird, das die Schritte
des Bildens ultrafeiner Teilchen aus einem Material, bei dem es sich um das aktive Material handelt oder das anschließend in dieses umgewandelt wird, wobei die ultrafeinen Teilchen in der Gasphase nach einem Verfahren gebildet werden, das das Verdampfen des Materials und anschließende Kondensation unter Bildung der ultrafeinen Teilchen umfaßt, und
des Transportierens der ultrafeinen Teilchen in einem Gasstrom und des Aufblasens derselben auf die Oberfläche eines Substrats unter Bildung des gewünschten dünnen Films auf demselben
umfaßt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das aktive Material Lithium oder eine Lithiumlegierung für negatives aktives Material ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei das aktive Material eine aluminiumhaltige Lithiumlegierung ist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Substrat ein Film ist, der festen Elektrolyten umfaßt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei der feste Elektrolyt ein fester Polymerelektrolyt ist.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, wobei ein positives aktives Material auf einer Oberfläche des Elektrolytfilms gebildet wird und ein negatives aktives Material auf der anderen Oberfläche davon gebildet wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 6, wobei zusätzlich ultrafeine Teilchen aus einem Metall von anderer Art als jedes der in dem aktiven Material vorhandenen in der Gasphase nach einem Verfahren, das das Verdampfen und die anschließende Kondensation unter Bildung der Teilchen umfaßt, gebildet und in einem Gasstrom transportiert werden, um sie auf den dünnen Film aus aktivem Material der Elektrode aufzublasen, so daß ein Film aus dem Metall darauf gebildet wird.
8. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die ultrafeinen Teilchen für den Film aus dem aktiven Material hergestellt werden, indem man reines Metall verdampft und kondensiert, das in dem Gas mit einem Reaktionsgas unter Bildung ultrafeiner Teilchen aus dem aktiven Material reagiert.
9. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei das reine Metall Mangan, Vanadium, Molybdän, Titan, Cobalt oder Chrom ist und das Reaktionsgas Sauerstoff ist.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die ultrafeinen Teilchen für das aktive Material aus mehreren Metallarten bestehen, die unter Bildung des dünnen Films auf die Substratoberfläche aufgeblasen werden, den man dann unter Erhitzen mit Sauerstoff reagieren läßt, so daß das aktive Material als Mehrkomponentensystem entsteht.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die ultrafeinen Teilchen für das aktive Material aus mehreren Metallarten bestehen, die mit dem Gas beigemischttem Sauerstoff reagieren und dann auf die Substratoberfläche aufgeblasen werden, so daß das aktive Material als Mehrkomponentensystem entsteht.
12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, wobei die mehreren Metallarten aus Mangan, Cobalt, Nickel, Zink, Zinn, Blei, Lithium, Molybdän, Vanadium, Chrom, Eisen, Ruthenium, Osmium, Wolfram, Kupfer und Silber ausgewählt sind.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die ultrafeinen Teilchen aus einer Metallverbindung und Lithium bestehen, die gleichzeitig auf die Substratoberfläche aufgeblasen werden, und die resultierende Batterie eine Lithiumbatterie ist, in der die Elektrode eine Kathode bildet.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei die ultrafeinen Teilchen aus einer Metallverbindung und Lithium gleichzeitig auf die Substratoberfläche aufgeblasen und dann in einen flüssigen Elektrolyten eingetaucht werden, wo sie elektrochemisch unter Bildung der Kathode reagieren.
15. Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, wobei eine Kathode für die Lithiumbatterie ein lithiumhaltiges Reduktionsmittel umfaßt.
16. Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, wobei es sich bei der Metallverbindung um eine mit Spinell verwandte Lithiummanganoxidverbindung, Vanadiumverbindung oder Manganverbindung handelt.
17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die ultrafeinen Teilchen für das aktive Material aus Kohlematerial und Lithium bestehen, die gleichzeitig auf die

Substratoberfläche aufgeblasen werden, und die resultierende Batterie eine Lithiumbatterie ist, in der die Kohle-Lithium-Elektrode eine Anode bildet.

18. Verfahren, umfassend die Herstellung einer Elektrode durch Schritte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 8 bis 12, wobei die resultierende Elektrode als Elektrode verwendet wird.

Fig. 1

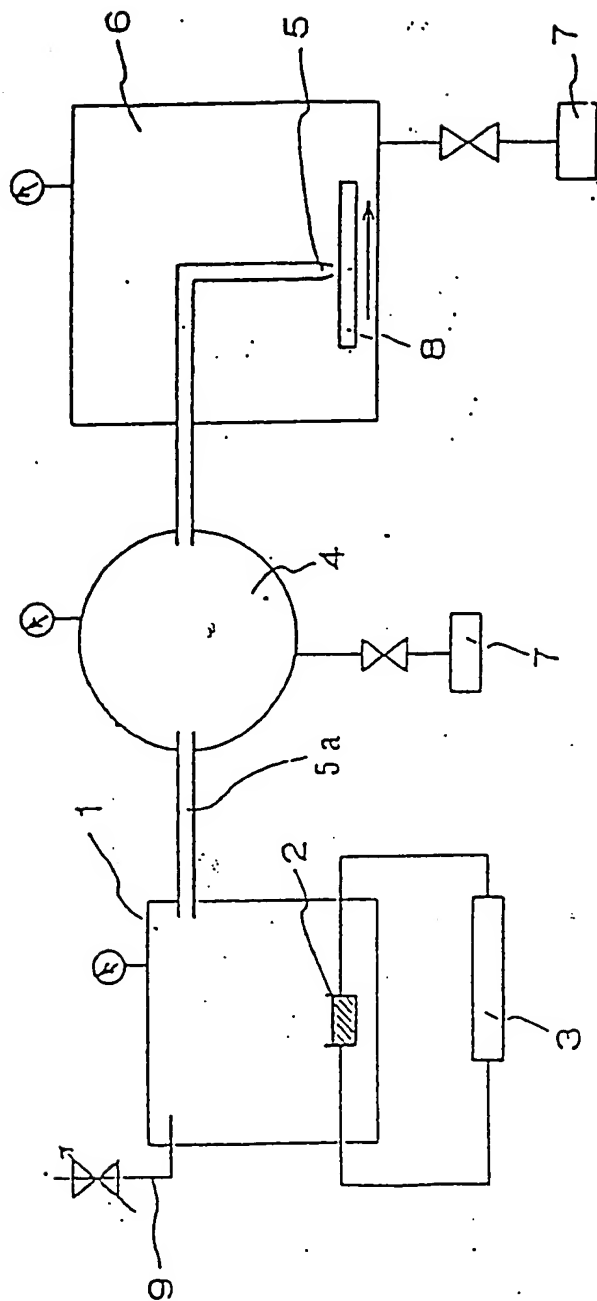


Fig. 2

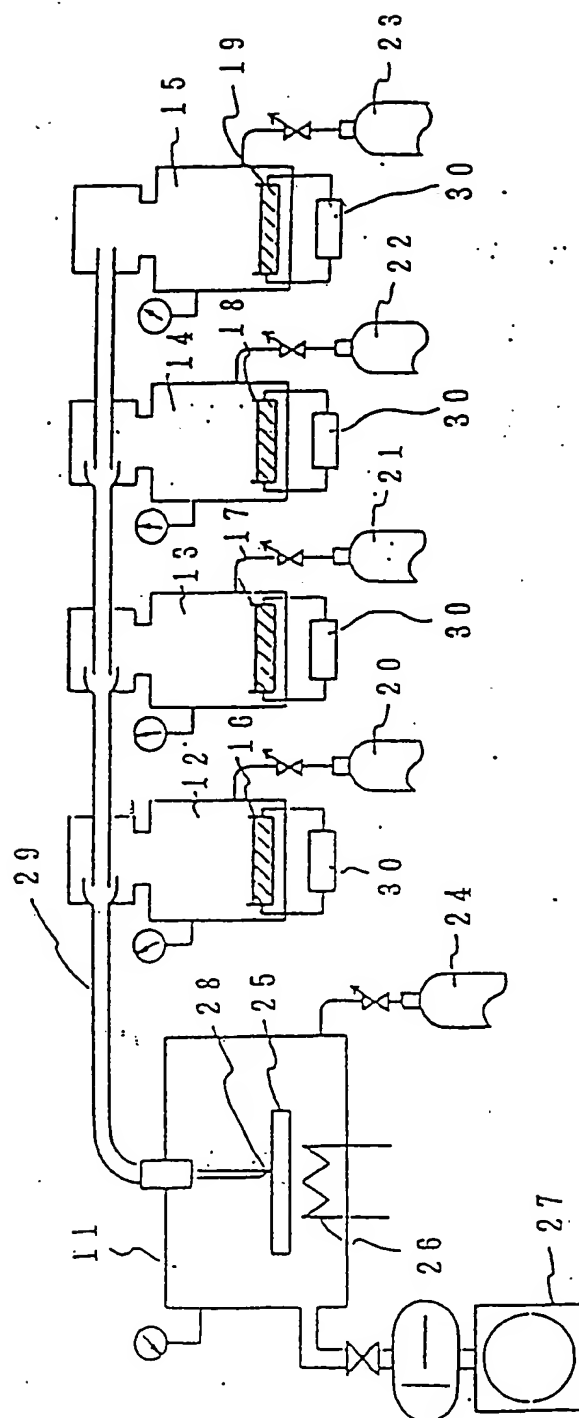


Fig. 3

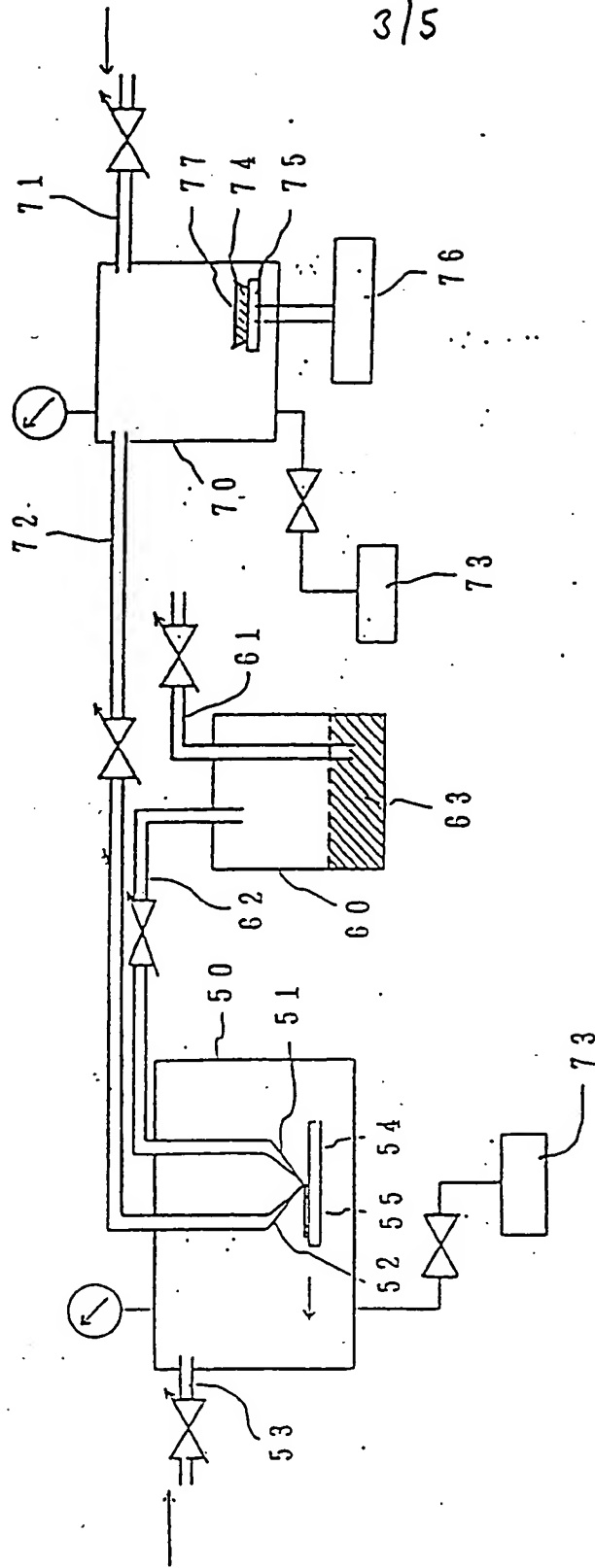
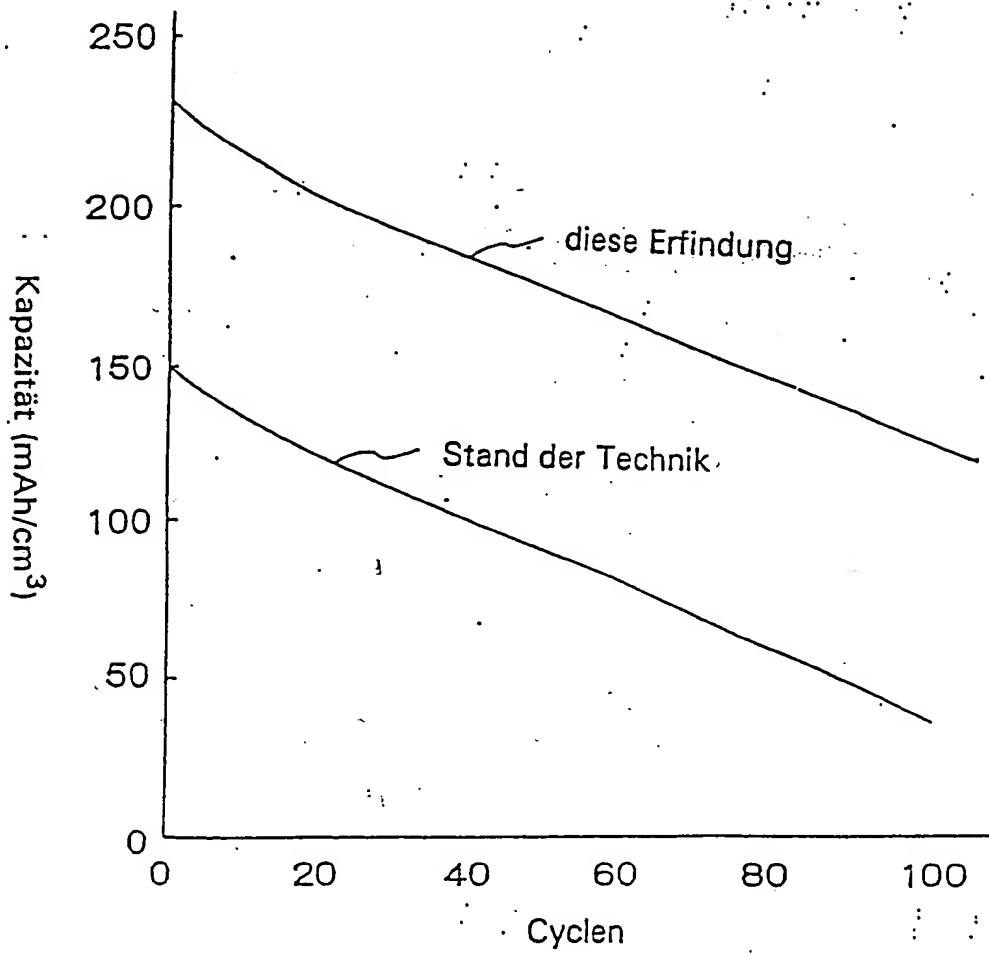


Fig. 4



5/5

Fig. 5

